

**JAPANESE**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(43) Date of publication of application : 19.06.2001

C23C 28/00

(72)Inventor : SUGIYAMA MASAKI  
TERANISHI MASAYOSHI  
WATANABE HIDEO

**SOLUTION:** In a gas barrier film constituted by successively providing a metal anchor layer with a thickness of 1-3 nm, a metal oxide layer and a two- pack curable resin layer with a glass transition point of 50-80°C on the surface of a plastic film, the metal anchor layer is preferably formed from either one of aluminum, chromium, iron, nickel, silver, zinc, indium, tin and metal oxide of each of these metals.

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-162711

(P2001-162711A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B	9/00 A 4 F 1 0 0
	15/08		15/08 F 4 K 0 2 9
C 2 3 C	14/06	C 2 3 C	14/06 N 4 K 0 4 4
	14/20		14/20 A
	28/00		28/00 A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-348898

(22) 出願日 平成11年12月8日 (1999.12.8)

(71) 出願人 000222462

東洋メタライジング株式会社  
東京都中央区日本橋本石町3丁目3番16号

(72) 発明者 杉山 雅雄

静岡県三島市長伏33番地の1 東洋メタライ  
ジング株式会社三島工場内

(72) 発明者 寺西 正芳

静岡県三島市長伏33番地の1 東洋メタライ  
ジング株式会社三島工場内

(74) 代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルム

(57) 【要約】

【課題】耐熱性に優れ、レトリート処理等の熱処理による密着強度の低下およびガスバリア性の劣化を防ぐガスバリア性に優れたフィルムを提供すること。

【解決手段】ラスチックフィルムの表面に、その厚みが1〜3 nmである金属アンカー層、金属酸化物層、およびガラス転移点50〜80℃の二液硬化型樹脂層を順次設けてなるガスバリア性フィルムであって、金属アンカー層は、好適には、アルミニウム、クロム、鉄、ニッケル、銀、亜鉛、インジウム、錫およびこれら金属酸化物のいずれかによって形成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルムの表面に、その厚みが1～3nmである金属アンカー層、金属酸化物層、およびガラス転移点50～80℃の二酸化エポキシ樹脂層を順次設けてなることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項2】 金属アンカー層が、アルミニウム、クロム、鉄、ニッケル、銀、亜鉛、インジウム、錫及びこれら金属酸化物のいずれかによって形成されることを特徴とする請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】 二酸化エポキシ樹脂層の主剤が、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、またはアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載のガスバリア性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性に優れ、レトリット適性を有したガスバリア性フィルムに関し、特に包装用好適なガスバリア性フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ガスバリア性フィルムとして、プラスチックフィルム上に、アルミニウム等の金属蒸着層や酸化アルミニウムもしくは酸化ケイ素等の金属酸化物を真空系内で蒸着したものや、プラスチックフィルム上に、塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、またはエチレンビニルアルコール共重合体等をコーティングしたもの知られている。

【0003】これらのうち、プラスチックフィルム上に酸化アルミニウム蒸着を行ない、その蒸着層上に樹脂層を設けたガスバリア性フィルムにおいて、ここで用いられる樹脂層は、印刷密着性、耐擦過性付与目的で、酸化アルミニウム蒸着層上に形成する必要があり、このフィルムをシーラントと貼合した場合、レトリット処理等の熱処理により、シーラント層との著しい密着性の低下もしくは剥離、あるいは、ガスバリア性の劣化が発生するという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術に比べ、耐熱性に優れ、レトリット処理可能なガスバリア性フィルムを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、次の構成によって達成される。

【1】プラスチックの表面に、その厚みが1～3nmである金属アンカー層、金属酸化物層、およびガラス転移点50～80℃の二酸化エポキシ樹脂層を順次設けてなるガスバリア性フィルム。

【2】金属アンカー層は、アルミニウム、クロム、鉄、ニッケル、銀、亜鉛、インジウム、錫およびこれら金属

酸化物のいずれかによって形成される上記【1】記載のガスバリア性フィルム。

【3】二酸化エポキシ樹脂層の主剤が、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、またはアクリル系樹脂であることを特徴とする上記【1】及び【2】記載のガスバリア性フィルム。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるプラスチックフィルムとしては、蒸着加工適性を有していれば特に限定はされないが、代表的な例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン2,6ナフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、6ナイロン、12ナイロンなどのポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミドなどの単独重合体または共重合体などからなるフィルムやシートが挙げられる。

【0007】前記重合体と共重合体には、各種添加剤、例えば帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤などが添加されていても問題ない。これらのプラスチックフィルムの厚みは特に限定されないが、蒸着加工等の機械加工適性を考慮した場合、6～100μmが望ましく、また、本加工適性を考慮した場合、ポリエステル、ポリアミドのような、融点200℃以上の耐熱性に優れたフィルムを使用することが望ましい。

【0008】金属アンカー層としては、銅、アルミニウム、クロム、鉄、ニッケル、銀、亜鉛インジウム、錫およびこれら金属酸化物のいずれかによって形成される。また、蒸着金属との密着性を考慮した場合、上記金属の中で好ましいのは、銅とアルミニウムであり、さらに好ましくは銅である。金属アンカー層形成させる方法としては、グロー放電下で放電電極のカソード金属をプラスチックフィルムにスパッタさせる方法等がある。

【0009】金属アンカー層の厚みとしては、1～3nmであることが望ましい。1nm未満の場合、レトリット処理後に蒸着金属の充分な密着性向上効果を得られず、また、3nmを超えると金属アンカー層の金属色が出る可能性がある。

【0010】金属酸化物層を構成する金属酸化物としては、アルミニウム、ケイ素、錫、亜鉛、銅、チタンなどの酸化物が挙げられるが、本発明によるガスバリア性を考慮した場合、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化インジウムが好ましい。

【0011】金属酸化物層の形成は、真空蒸着法により行なうことが好ましい。真空蒸着法としては、高周波誘導加熱方式、抵抗加熱方式、スパッタリング、イオンレーティング、化学蒸着法等の公知の手法がいずれも可能である。

【0012】本発明において、金属酸化物層である蒸着層の厚みは、必要特性において任意に設定可能であるが、食品包装材料として使用する場合は、5nm～30

0 nmの範囲に設定することが、酸素および水蒸気バリア性等の一般的必要特性や生産性を考慮した場合望ましく、10~200 nmとすることがさらに望ましい。

【0013】本発明における二液硬化型樹脂層を構成する樹脂としては、コート加工適性、印刷適性、耐水性等を考慮した場合、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、またはウレタン系樹脂を主剤として用いることが好ましい。硬化剤としては、イソシアネート系硬化剤、エポキシ硬化剤、またはメラミン系硬化剤という一般的に使用されている硬化剤で問題ない。

【0014】本発明における二液硬化型樹脂層を構成する樹脂は、ガラス転移点で50~80℃であることが望\*

- (1) 酸素透過率測定 MOCON社製 OX-TRAN SM  
20℃ 0%RH  
(2) 水蒸気透過率測定 MOCON社製 PERMATRAN TWIN  
40℃ 90%RH

### (3) 剥離強度測定

蒸着フィルムの処理面に、ウレタン二液硬化型接着剤（東洋モートン社製 AD503/CAT10）を乾燥後塗工厚み2μmになるようにコートし、厚み60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム（東合成社製3501タイプ）と貼合し、40℃雰囲気内で18時間エージング後、15mm×200mmのサイズに切り出し、オリエンテック社製テンシロン万能試験機を用いて、剥離速度30mm/分でT剥離時荷重を剥離強度として評価した。

### 【0017】(4) レットル処理法

蒸着フィルムの処理面に、ウレタン二液硬化型接着剤（東洋モートン社製 AD503/CAT10）を乾燥後塗工厚み2μmになるようにコートし、厚み60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム（東合成社製3501タイプ）と貼合し、40℃雰囲気内で2時間エージング後、貼合フィルムを10cm角に製袋し、蒸留水を100ml入れる。この水充填サンプルをレットル食品用オートクレーブ（トミー精工社製SR-240）により、120℃×30分間で処理を行なった。

【0018】(5) コート厚み測定  
日本電子株式会社製 走査型電子顕微鏡JSM-5410を使用した。

【0019】(6) 蒸着膜厚測定  
日立製作所製 透過型電子顕微鏡H-7100FA型を使用した。

【0020】厚さ12μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製F65タイプ）の片面に、連続式真空蒸着装置を用いて、銅による2nmの金属アンカー層、20nmの酸化アルミニウム層、ユニチカ社製ポリエステル系樹脂エリールUE-3200タイプ（Tg 65℃）を東洋モートン社製イソシアネート系硬化剤CAT-10タイプで10:1の配合比で反応させた樹脂層（乾燥後コート厚み0.5μm）を順次設けたものを実

\* される。50℃未満の場合、レットル処理等の熱処理により、樹脂層が軟化しやすいため、それによるガスバリア性劣化への影響が考えられる。また、80℃を超える場合は、樹脂の硬化の際に、蒸着金属層が追従し、クラックが発生する。二液硬化型樹脂層の厚みは、特に限定しないが包装材料用途では、0.2~2.0μmが好ましい。

### 【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。な

10 お、各実施例における各特性値は、次の測定装置および測定方法を用いて行なった。

### 【0016】

実施例1、同じく実施例1のユニチカ社製ポリエステル樹脂をエリールUE-3600（Tg 75℃）タイプに変更した構成を実施例2とした。同フィルムに連続式真空蒸着装置を用いて、銅による2nmの金属アンカー層、20nmの酸化アルミニウム層、武田薬品工業社製ウレタン樹脂XW-74-X08Nタイプ（Tg 65℃）を武田薬品工業社製タケネートWS725タイプ硬化剤と10:1の配合比で反応させた樹脂層（乾燥後コート厚み0.5μm）を、順次設けたものを実施例3とした。

【0021】同フィルムに連続式真空蒸着装置を用いて、銅による0.5nmの金属アンカー層、20nmの酸化アルミニウム層、ユニチカ社製ポリエステル樹脂エリールUE-3200タイプと硬化剤CAT-10タイプを10:1の配合比で反応させたもの（乾燥後コート厚み0.5μm）を順次設けたものを比較例2とした。

【0022】同フィルムに連続式真空蒸着装置を用いて、銅による4nmの金属アンカー層、20nmの酸化アルミニウム層、UE-3200タイプと硬化剤CAT-10タイプを10:1の配合比で反応させたもの（乾燥後コート厚み0.5μm）を順次設けたものを比較例2とした。

40 【0023】同フィルムに連続式真空蒸着装置を用いて、銅による2nmの金属アンカー層、20nmの酸化アルミニウム層、UE-3200タイプ（乾燥後コート厚み0.5μm）を順次設けたものを比較例3とした。

【0024】同フィルムに連続式真空蒸着装置を用いて、銅による2nmの金属アンカー層、20nmの酸化アルミニウム層、ユニチカ社製ポリエステル樹脂エリールUE-3200タイプ（Tg 5℃）を硬化剤CAT-10タイプで10:1の配合比で反応させた樹脂層（コート厚み0.5μm）を順次設けたものを比較例4、また、同じく比較例4のユニチカ社製ポリエステル樹脂

をエリーテルUE-3690 (Tg 90°C) に変更した構成 \* 【0025】  
を比較例5とした。結果を表1に示す。 \*

実施例1	PET/AC 20nm/酸化アルミニウム層/2液硬化型樹脂層 (Tg 65°C)
実施例2	" (Tg 75°C)
実施例3	" (Tg 65°C)
比較例1	PET/AC 5nm/酸化アルミニウム層/2液硬化型樹脂層 (Tg 65°C)
比較例2	PET/AC 40nm/酸化アルミニウム層/2液硬化型樹脂層 (Tg 65°C)
比較例3	PET/AC 20nm/酸化アルミニウム層/1液型樹脂層 (Tg 65°C)
比較例4	PET/AC 20nm/酸化アルミニウム層/2液硬化型樹脂層 (Tg 5°C)
比較例5	PET/AC 20nm/酸化アルミニウム層/2液硬化型樹脂層 (Tg 90°C)

【0026】 ※ 【表1】

表1

	未処理			120°C×30分			外 観
	酸透過率 cc/m <sup>2</sup> ・day	水蒸気透過率 g/m <sup>2</sup> ・day	剥離強度 g/15mm	酸透過率 cc/m <sup>2</sup> ・day	水蒸気透過率 g/m <sup>2</sup> ・day	剥離強度 g/15mm	
実施例1	1.5	1.5	500	1.6	1.6	500	無色
実施例2	1.5	1.5	500	1.5	1.6	500	無色
実施例3	1.6	1.5	400	1.6	1.6	350	無色
比較例1	1.5	1.5	400	3.5	3.7	0	無色
比較例2	1.6	1.6	500	1.7	1.6	500	黄色
比較例3	1.5	1.5	500	3.8	3.8	200	無色
比較例4	1.5	1.5	500	2.7	2.9	300	無色
比較例5	1.7	1.8	350	1.9	1.9	350	無色

このように、金属アンカー層の厚みが薄すぎると、レトルト処理後にデラムおよびガスバリア性の劣化が発生し、また、厚すぎると、金属色等の外観不良が発生した。また、ガラス転移点为本発明より低い樹脂を用いた場合は、レトルト処理により密着力の低下およびガスバリア性の劣化が起こり、またガラス転移点为本発明より高い樹脂を用いた場合は、塗工後、樹脂の硬化時に追従によるバリア層の劣化が発生する。これに対して、本発明のように、厚み1nm以上の金属アンカー処理を施 ★

30★し、ガラス転移点が50～80°Cの二液硬化型樹脂層を形成させたものは、初期のガスバリア性に優れ、レトルト処理後においてもその剥離強度およびガスバリア性の劣化は少ない。

【0027】

【発明の効果】以上のよう、本発明によれば、耐熱性に優れ、レトルト処理等の熱処理による密着強度の低下およびガスバリア性の劣化を防ぐガスバリア性に優れたフィルムを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 英男  
静岡県三島市長伏33番地の1 東洋メタライ  
ジング株式会社三島工場内

Fターム(参考) 4F100 AA17C AB01B AB02B AB10B  
AB13B AB16B AB18B AB21B  
AB24B AK01A AK01D AK25D  
AK41D AK42A AK51D BA05  
BA07 BA10A BA10C EH66B  
EH66C GB15 JA05D JB12D  
JD02 JJ03 JK06 JL00 YY00D  
4K029 AA11 AA25 BA03 BA04 BA07  
BA08 BA09 BA10 BA12 BA15  
BA18 BA44 BA45 BA47 BA49  
BB02 BC00 BD00 CA01  
4K044 AA16 AB02 BA02 BA06 BA08  
BA10 BA12 BA13 BA21 BB04  
BC02 BC11 CA13

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成18年5月18日(2006.5.18)

【公開番号】特開2001-162711(P2001-162711A)

【公開日】平成13年6月19日(2001.6.19)

【出願番号】特願平11-348898

【国際特許分類】

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

C 2 3 C 14/20 (2006.01)

C 2 3 C 28/00 (2006.01)

【F I】

B 3 2 B 9/00 A

B 3 2 B 15/08 F

C 2 3 C 14/06 N

C 2 3 C 14/20 A

C 2 3 C 28/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成18年3月23日(2006.3.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルムの表面に、その厚みが1～3nmである金属アンカー層、金属酸化物層、およびガラス転移点50～80℃の二液硬化型樹脂層を順次設けることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項2】 金属アンカー層が、銅、アルミニウム、クロム、鉄、ニッケル、銀、亜鉛、インジウム、錫及びこれら金属酸化物のいずれかによって形成されることを特徴とする請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】 二液硬化型樹脂層の主剤が、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、またはアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載のガスバリア性フィルム。